

540984

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058696 A1(51) 国際特許分類: C07C 309/24, C08G
65/40, H01B 1/06, H01M 8/02, 8/10山口県 宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興
産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016756

(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒107-0052 東京都
港区 赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo
(JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-376593
2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP
特願 2003-37791 2003 年 2 月 17 日 (17.02.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒
755-8633 山口県 宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
Yamaguchi (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平野 徹治 (HI-
RANO, Tetsuji) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大字
小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社 宇部研究
所内 Yamaguchi (JP). 新井 竜哉 (ARAI, Tatsuya) [JP/JP];
〒755-8633 山口県 宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の
9 6 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).
木内 政行 (KINOUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒755-8633

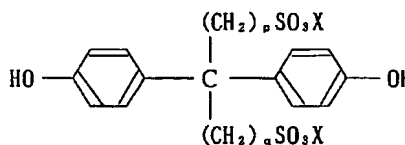
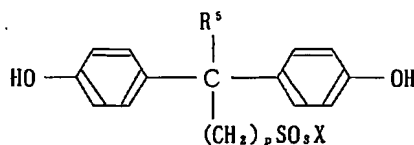
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BISPHENOL COMPOUND AND AROMATIC POLYARYL ETHER

(54) 発明の名称: ビスフェノール化合物および芳香族ポリアリアルエーテル

(57) Abstract: A novel
bisphenol compound
comprising an alkylsulfonic
acid and/or an alkali metal
salt thereof is disclosed. The
novel bisphenol compoundis preferably represented by the chemical formula shown below. A novel aromatic polyaryl ether synthesized using the bisphenol
compound and carrying an alkylsulfonic acid and/or an alkali metal salt thereof in the side chain is also disclosed. (wherein R⁵
represents CH₃ or a phenyl group; p and q are independently an integer from 1 to 12; and X represents a hydrogen atom or an
alkali metal.)

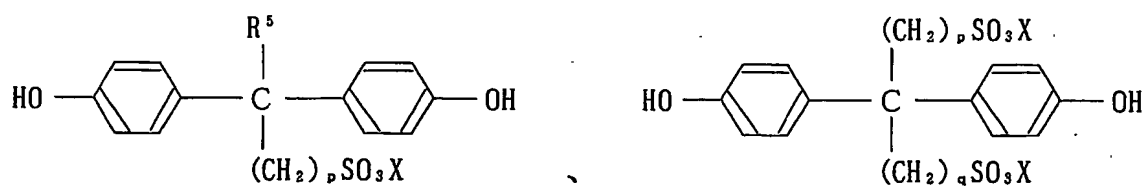
[続葉有]

WO 2004/058696 A1



(57) 要約:

アルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物、好ましくは下記化学式で表される新規なビスフェノール化合物、および、該ビスフェノール化合物を用いて合成される、側鎖にアルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する新規な芳香族ポリアリールエーテルを提供する。



[ここで、 R^5 は、 CH_3 あるいはフェニル基であり、 p および q は、独立して1～12の整数である。 X は、水素原子またはアルカリ金属である。]

明 細 書

ビスフェノール化合物および芳香族ポリアリールエーテル

技術分野

本発明は、アルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物および芳香族ポリアリールエーテルに関するものである。本発明の新規なビスフェノール化合物は、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などからなる高分子電解質の原料として有用である。また、本発明の新規な芳香族ポリアリールエーテルは、燃料電池、2次電池、キャパシタ、イオン交換樹脂、イオン交換膜、分離膜などに用いられる高分子電解質や高分子電解質膜の形成材料として有用である。

背景技術

ビスフェノール化合物は、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂フェノール樹脂などの原料として使用されている。

芳香族ポリエーテルスルホンや芳香族ポリエーテルケトンなどの芳香族ポリアリールエーテルは、スルホン酸基を導入することによって高分子電解質となり、例えば、イオン交換樹脂、イオン交換膜、燃料電池用高分子電解質膜などの用途に用いられている。その多くは、芳香環に直接スルホン酸基が結合したものである。しかし、芳香環に直接結合したスルホン酸基は、飯田弘忠著、「有機合成化学」、培風館、東京、1975年発行、p. 139などに記載されているように、水分存在下、酸性条件で容易に脱離する欠点を有している。

また、例えば、A. Higuchi et al, J. Appl. Polym. Sci, Vol. 36, 1753 (1988)や、特開2002-110174号公報に、アルキルスルホン化されたポリエーテルスルホンやポリエーテルケトンなどが開示されているが、これらのポリアリールエーテルは、該当する高分子をアルキルスルホン化する（高分子反応）ことにより製

造されている。しかし、高分子反応は、反応が不均一になったり、反応の制御や分子設計が困難であるなどの問題がある。したがって、前述のポリマーの原料となるアルキルスルホン基を有する２価のフェノール化合物、および該フェノール化合物から合成されるアルキルスルホン化芳香族ポリアリールエーテルが求められていた。

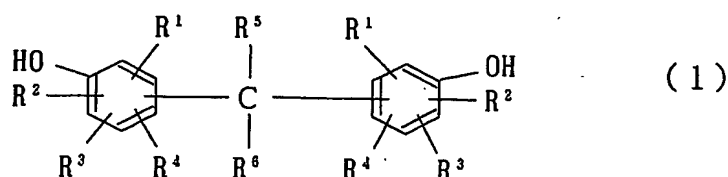
発明の開示

本発明の第１の目的は、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などからなる高分子電解質の原料として使用できる、アルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物を提供することである。

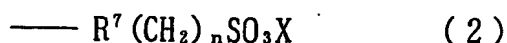
また、本発明の第２の目的は、側鎖にアルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する、芳香族ポリエーテルスルホンや芳香族ポリエーテルケトンなどの新規な芳香族ポリアリールエーテルを提供することである。

本発明者らは、上記第１の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、アルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有するビスフェノール化合物を新規に合成することにより、本発明に到達した。

即ち、本発明のビスフェノール化合物は、下記化学式（１）で表されるビスフェノール化合物である。



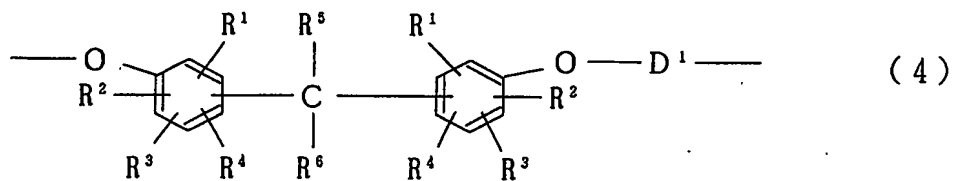
〔ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数１～３のアルキル基であり、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数１～６のアルキル基、芳香族基、あるいは下記化学式（２）で表される構造であり、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、下記化学式（２）で表される構造である。〕



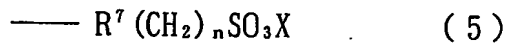
(ここで、 R^7 は、なし、あるいは芳香族基を示し、 X は、水素原子あるいはアルカリ金属を示し、 n は1～12の整数を示す。)]

また、本発明者らは、さらに鋭意検討を重ねた結果、上記の本発明のビスフェノール化合物を原料として芳香族ポリアリールエーテルを合成することにより、上記第2の目的を達成した。

即ち、本発明の芳香族ポリアリールエーテルは、下記化学式(4)で表される構造単位を有することを特徴とするものである。

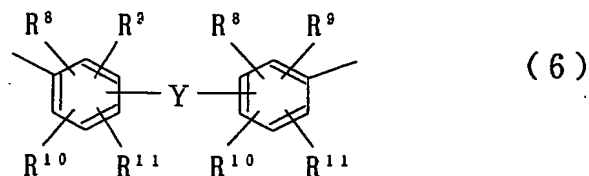


[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、あるいは下記化学式(5)で表される構造であり、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、下記化学式(5)で表される構造である。



(ここで、 R^7 は、なし、あるいは芳香族基を示し、 X は、水素原子あるいはアルカリ金属を示し、 n は1～12の整数を示す。)

また、 D^1 は、下記化学式(6)または下記化学式(7)で表される構造を示す。



(ここで、 $R^8 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基を示し、 Y は、 $-S(=O)_2-$ または $-C(=O)-$ を示す。)



(ここで、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数 1～3 のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、 $R^{12} \sim R^{15}$ のうち少なくとも 1 つは、ニトロ基あるいはシアノ基である。)]

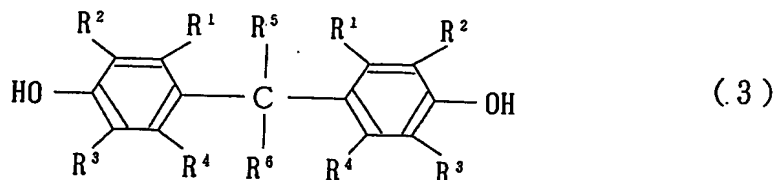
発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の上記化学式 (1) で表されるビスフェノール化合物について説明する。

上記化学式 (1) において、 $R^1 \sim R^4$ は、好ましくは、水素または CH_3 であり、特に水素が好ましい。

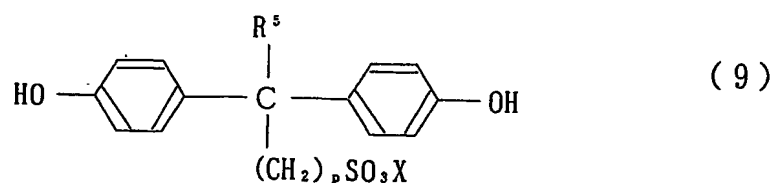
R^5 と R^6 は、 CH_3 、フェニル基または、上記化学式 (2) で表される構造が好ましい。ただし、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、上記化学式 (2) で表される構造である。上記化学式 (2) 中の R^7 は、なしが好ましい。X は、水素または、Na、K などのアルカリ金属が好ましい。

本発明のビスフェノール化合物は、下記化学式 (3) で表される化合物が好ましい。

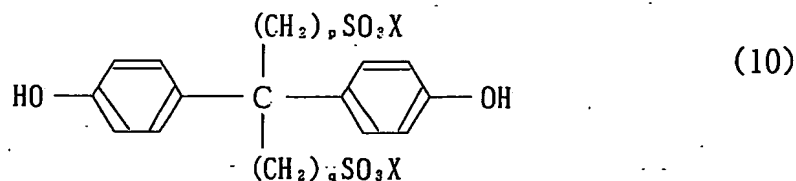


[ここで、 $R^1 \sim R^6$ は、上記化学式 (1) における $R^1 \sim R^6$ と同じ。]

特に、具体的な化合物として、下記の化学式 (9) または化学式 (10) で表されるものが好ましい。



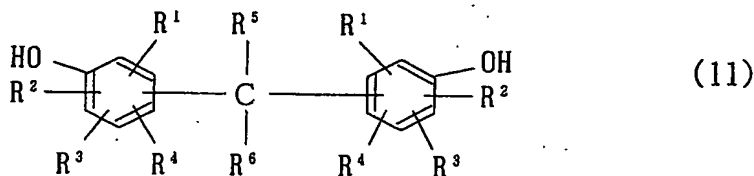
[ここで、 R^5 は、 CH_3 あるいはフェニル基であり、p は、1～12 の整数である。X は、水素または、Na、K などのアルカリ金属である。]



〔ここで、 p および q は、独立して 1～12 の整数である。X は、水素または、Na、K などのアルカリ金属である。〕

次に、本発明のビスフェノール化合物の製造方法について説明する。

本発明のアルキルスルホン酸基および／またはそのアルカリ金属塩を有するビスフェノール化合物は、下記化学式 (11) で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物のハロゲン基をスルホン化することによって合成される。



〔ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数 1～3 のアルキル基であり、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、芳香族基、あるいは下記化学式 (12) で表される構造であり、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、下記化学式 (12) で表される構造である。〕



〔ここで、 R^7 は、なし、あるいは芳香族基を示し、Z は、ハロゲン原子を示し、 n は 1～12 の整数を示す。〕

前述の化学式 (11) で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物は、ビスフェノール A に代表される既存のビスフェノール類の合成方法を用いて合成することができ、例えば、米国特許第 6,353,079 号明細書などに記載されているように、ハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物と 1 価のフェノール化合物とから、酸触媒、および必要ならば助触媒の存在下に合成される。

本発明で、上記化学式 (11) で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物の合成に用いられる上記ハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物は、その分子に

1つのケトン基あるいはアルデヒド基と、少なくとも1つ以上のアルキル基に結合したハロゲン基とを有するものである。具体的には、クロロアセトアルデヒド、クロロアセトン、4-クロロ-2-ブタノン、3-クロロ-2-ブタノン、1-クロロ-3-ペンタノン、5-クロロ-2-ペンタノン、1-クロロ-5-ヘキサノン、1-クロロ-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、2-クロロアセトフェノン、4-クロロブチロフェノン、2-クロロ-4'-フルオロアセトフェノン、4-クロロ-4'-フルオロブチロフェノン、3-クロロ-4'-フルオロプロピオフェノン、4-クロロ-4'-メトキシブチロフェノン、3-クロロプロピオフェノン、2-ブromoアセトフェノン、2-ブromo-4'-クロロアセトフェノン、4'-ブromo-3-クロロプロピオフェノン、4'-ブromo-4-クロロブチロフェノン、2-ブromo-2', 4'-ジメトキシアセトフェノン、2-ブromo-2', 5'-ジメトキシアセトフェノン、2-ブromo-4'-フルオロアセトフェノン、2-ブromoイソブチロフェノン、2-ブromo-2'-メトキシアセトフェノン、2-ブromo-3'-メトキシアセトフェノン、2-ブromo-4'-メトキシアセトフェノン、2-ブromo-4'-メチルアセトフェノン、4-(ブromoメチル)ベンゾフェノン、2-ブromo-4'-フェニルアセトフェノン、1-ブromoピナコロン、2-ブromoプロピオフェノン、4-(クロロアセチル)カテコール、2-クロロプロピオフェノン、3-クロロプロピオフェノン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノン、1, 5-ジクロロ-3-ペンタノン、1, 7-ジクロロ-4-ヘプタノン、1, 8-ジクロロ-4-オクタノン、1, 9-ジクロロ-5-ノナノン、1, 3-ジブromo-2-プロパノン、1, 5-ジブromo-3-ペンタノン、1, 7-ジブromo-4-ヘプタノン、1, 8-ジブromo-4-オクタノン、1, 9-ジブromo-5-ノナノン)などをあげることができる。

本発明で、上記化学式(11)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物の合成に用いられる上記1価のフェノール化合物としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチル

フェノール、3, 5-ジメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノールなどをあげることができ、反応性、入手のし易さ、あるいは、本発明のビスフェノール化合物を原料として合成される本発明の芳香族ポリアリールエーテルの合成時の反応性から、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノールが特に好ましい。

前述のハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物と1価のフェノール化合物との反応において、両者の使用割合については特に制限はないが、生成するビスフェノール化合物の精製の容易さや経済性などの点から、未反応のハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物の量は出来るだけ少ないことが望ましく、したがって、1価のフェノール化合物を化学量論的量よりも過剰に用いるのが有利であり、ハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物1モル当たり、3～200モル、好ましくは5～150モルの1価のフェノール化合物が用いられる。

反応温度は、通常30～150℃、好ましくは35～110℃の範囲であり、反応温度が30℃未満では反応速度が遅く、また、場合により、固化することがあることから好ましくない。一方、150℃を超えると反応制御が困難となり、副反応物が多くなることから好ましくない。1価のフェノール化合物が溶媒として働くことから、通常、他の溶媒は必要としない。

本発明で、上記化学式(11)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物の合成に用いられる上記酸触媒としては、塩酸、硫酸、アルキルスルホン酸、芳香族スルホン酸、また、スルホン化スチレンージビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂などのスルホン酸型イオン交換樹脂などを用いることができ、酸触媒の使用量は、一般に前述のハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物に対して、0.05～30モル%、好ましくは、0.1～25モル%の範囲である。

本発明で、上記化学式(11)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物の合成に必要な応じて用いられる上記助触媒としては、メルカプタン類があげられる。該メルカプタン類は、分子内にSH基を有するものであり、アルキルメルカプタ

ンや、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基などの置換基一種以上を有するアルキルメルカプタン類、例えばメルカプトカルボン酸、アミノアルカンチオール、メルカプトアルコールなどを用いることができる。このようなメルカプタン類の例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、チオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸などのチオカルボン酸、2-アミノエタンチオール、2,2-ジメチルチアゾリジンなどのアミノアルカンチオール、メルカプトエタノールなどのメルカプトアルコールなどがあげられる。また、これらのメルカプタン類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのメルカプタン類の使用量は、一般に前述のハロゲン化ケトンあるいはアルデヒド化合物に対して、0.1~30モル%、好ましくは0.15~25モル%の範囲である。また、酸触媒と助触媒を兼ねたものとして、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸のようなメルカプトスルホン酸類を用いることもできる。

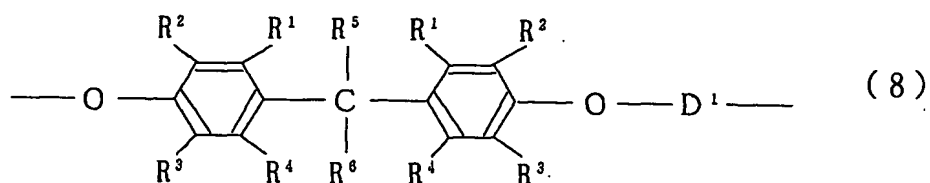
合成されたハロゲン化ビスフェノール化合物は、必要に応じて、溶媒洗浄、抽出、カラム分別などを行うことによって精製することができる。

本発明において、前述の化学式(11)で表されるハロゲン化ビスフェノール化合物のハロゲン基のスルホン化は、ハロゲン化ビスフェノール化合物のハロゲン基に対し1~10倍モル、好ましくは1.1~5倍モルの亜硫酸ナトリウムあるいは亜硫酸カリウムと、溶媒還流下、0.5~72時間反応させることにより達成できる。この時用いられる溶媒としては、水、あるいは、水/アセトン混合溶媒が好ましい。水/アセトン混合溶媒を使用する時のアセトン使用量は、0.5~60重量%であり、好ましくは1~50重量%である。

合成されたアルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルキル金属塩は、必要に応じて、溶媒洗浄、抽出、カラム分別などを行うことによって精製することができる。また、前述の酸触媒あるいはその水溶液などによって処理することにより、アルカリ金属を除去し、スルホン酸に置換することができ、さらにスルホン酸に置換後、別のアルカリ金属に置換することもできる。

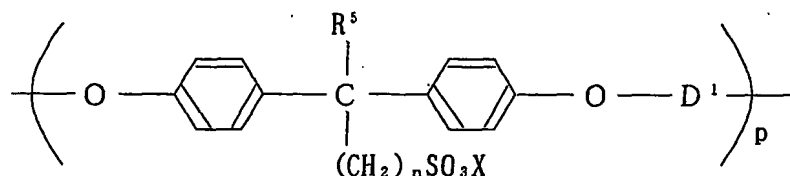
次に、本発明の上記化学式（４）で表される構造単位を有する芳香族ポリアリールエーテルについて説明する。

本発明の芳香族ポリアリールエーテルは、上記化学式（４）で表される構造単位が下記化学式（８）で表される構造単位であるものが好ましい。

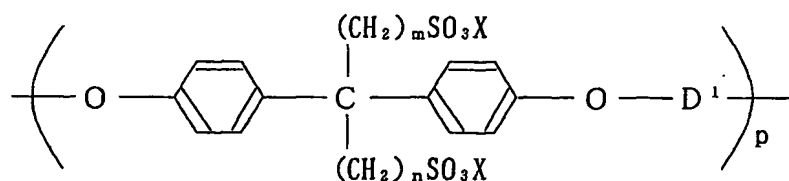


[ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ および D^1 は、上記化学式（４）における $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ および D^1 と同じ。]

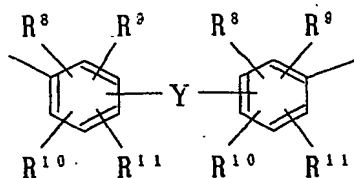
具体的には、下記の化学式で表されるものが好ましい。



または

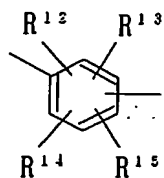


[ここで、 R^5 は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、または芳香族基であり、 D^1 は、



（ここで、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数１～３のアルキル基、ニトロ基を示し、 Y は、 $\text{---S(=O)}_2\text{---}$ または ---C(=O)--- を示す。）

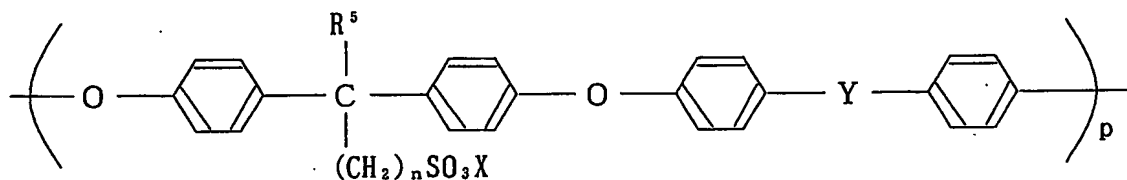
または



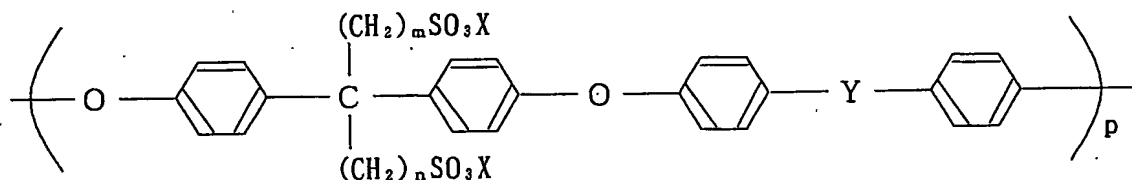
(ここで、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数 1～3 のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、 $R^{12} \sim R^{15}$ のうち少なくとも 1 つは、ニトロ基、シアノ基である。)

で表される構造を示し、 m および n は、独立して 1～12 の整数を表し、 p は、5～2500 の整数を表す。X は、水素原子またはアルカリ金属である。]

特に、より具体的な本発明の芳香族ポリアリールエーテルポリマーの好ましい例としては、下記の化学式で表されるものがあげられる。



または



[ここで、 R^5 は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、または芳香族基であり、 Y は、 $-S(=O)_2-$ または $-C(=O)-$ を表し、 m および n は、独立して 1～12 の整数を表し、 p は、5～2500 の整数を表す。X は、水素原子またはアルカリ金属である。]

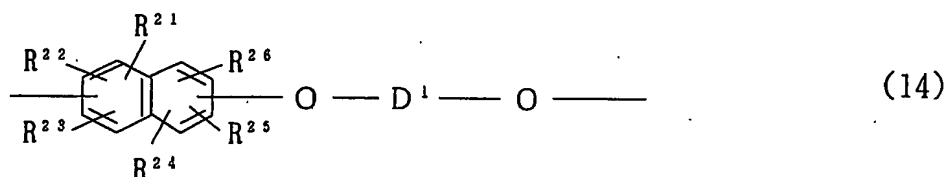
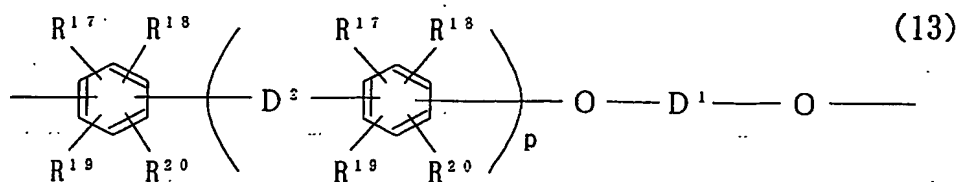
本発明の「アルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリアリールエーテル」は、二価フェノールである前述のアルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルカリ金属塩（本発明のビスフェノール化合物）を原料として、例えば、上田充著、「新高分子実験学 3 高分子の合成・反応

(2)」、共立出版、東京、1996年発行、p. 10～24に記載されているように、二価フェノールのジアルカリ金属塩と電子吸引基を有する芳香族ジハライド類との求核置換反応によって合成することができる。

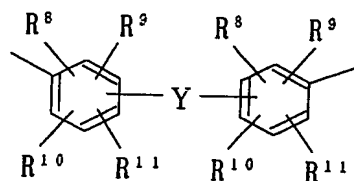
本発明の芳香族ポリアリールエーテルの合成に用いられる上記芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(4-ブロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(2-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-フルオロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-フルオロフェニル)スルホンなどのスルホン基を有する芳香族ジハライド、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、2,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノンなどのケトン基を有する芳香族ジハライド、2,6-ジフルオロベンゾニトリルなどのニトリル基を有する芳香族ジハライドなどをあげることができる。これらは、単独あるいは2種以上を組み合わせ用いても良い。これらの中でも、入手のし易さ、反応性から、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノンが好ましい。

二価フェノールのジアルカリ金属塩である上記アルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルキル金属塩(本発明のビスフェノール化合物)と上記芳香族ジハライド類との反応は、溶媒として、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒を用いることができる。反応温度は、140～320℃が好ましく、反応時間は、0.5～100時間が好ましい。

本発明の「アルキルスルホン酸および/またはそのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリアリールエーテル」には、アルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルキル金属塩以外の二価のフェノールを原料とする、下記化学式(13)または(14)で表される構造単位との共重合体も含まれる。

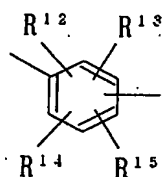


[ここで、 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{26}$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数 1～3 のアルキル基を、 D^2 は、なし、 ---O--- 、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---S(=O)}_2\text{---}$ 、 ---C(=O)--- 、 ---S--- あるいは $\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$ を示し、 p は、0～3 の整数を示す。また、 D^1 は、



(ここで、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数 1～3 のアルキル基、ニトロ基を示し、 Y は、 $\text{---S(=O)}_2\text{---}$ または ---C(=O)--- を示す。)

または



(ここで、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数 1～3 のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ のうち少なくとも 1 つは、ニトロ基またはシアノ基である。)

で表される構造を示す。]

上記化学式 (13) または (14) で表される構造単位との共重合体は、ランダム

共重合体あるいはブロック共重合体のどちらでもかまわない。該共重合体中、アルキルスルホン酸アルカリ金属塩を有さない（化学式（13）または（14）で表される）構造単位は、95重量%以下であり、好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下である。アルキルスルホン酸アルカリ金属塩を有さない構造単位が95重量%より多いと、特性が発現し難くなり好ましくない。

上記の芳香族ポリアリールエーテル共重合体の合成に用いられるアルキルスルホン化ビスフェノール化合物アルカリ金属塩以外の二価のフェノール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（2-ヒドロキシフェニル）エーテル、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン、2,2-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンなどをあげることができ、好ましくは、入手のし易さ、反応性から、ハイドロキノン、4,4'-ビフェノール、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレンをあげることができる。

本発明の「アルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリアリールエーテル」の重合度は、好ましくは5～2500の範囲であり、より好ましくは10～2000の範囲である。重合度が5より小さいと特性が発現し難くなり、一方、2500を超えると膜の成形が困難となる。

本発明の芳香族ポリアリールエーテルにおいて、アルキルスルホン酸アルカリ金属塩から、アルキルスルホン酸への変換は、塩酸、硫酸などの水溶液で処理す

ることにより、容易に達成することができ、その変換は、合成後に行っても良く、また、膜、シート、繊維（中空糸を含む）、成形体などへの成形後に行っても良い。

本発明の「アルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリアリールエーテル」の利用において、その形状に特に制限はなく、膜、シート、繊維（中空糸を含む）、成形体などの形状で利用できる。また、成形方法にも特に制限はなく、押出し法、キャスト法あるいは射出成形法などの方法を用いることができる。膜を成形する場合は、溶媒キャスト法、熔融キャスト法などで製膜でき、例えば、溶媒キャスト法ならば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール、水、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒に溶解し、支持体上に流延後、極性溶媒を蒸発除去することによって製膜される。

本発明の芳香族ポリアリールエーテルは、必要ならば、本発明の特性を損なわない限り、スルホン酸基の一部が金属塩となっても良い。また、本発明の芳香族ポリアリールエーテルに繊維粉末などを添加したり、本発明の芳香族ポリアリールエーテルを繊維、シート、多孔膜などに含浸させることにより、補強することができる。さらに、必要ならば、リン酸、次亜リン酸、硫酸などの無機酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルスルホン酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーフルオロアルキルカルボン酸あるいはそれらの塩、白金、シリカゲル、シリカ、ゼオライトなどの無機物、他の高分子をブレンドすることもできる。

以下、実施例をあげ本発明を具体的に説明する。なお、実施例における各測定は以下のように行った。

<ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）>

島津製作所製GC-MS QP1000を用いて、カラム：Ultra ALLOY⁺-1 0.5 μ m 0.5 ϕ \times 15m、カラム温度：70～320℃ 10℃/分、キャリアーガス：He 25 mL/分、イオン化法：EI法、の条件で測定し

た。

<イオン伝導度>

恒温恒湿機中で、2 mmの間隔で白金線が取り付けられ、その間にスリットを設けてあるテフロン板と、通常のコフロン板との間に、5 mm幅のフィルムを挟み、50℃、90%RHで、日置電機(株)製3532 LCRハイテスタを用いて、複素インピーダンス測定によりイオン伝導度を求めた。

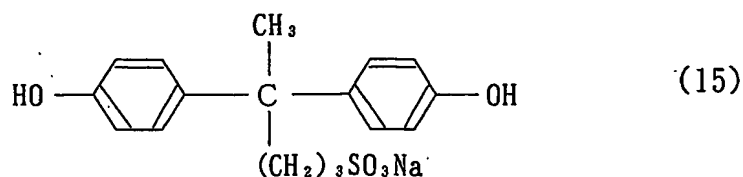
[実施例1]

<2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-クロロペンタンの合成>

5-クロロ-2-ペンタノン24.11 g (0.2モル) とフェノール118.2 g (2モル) および3-メルカプトプロパンスルホン酸6.25 g (0.04モル) を、冷却管と窒素導入管付きのフラスコに入れ、38~42℃で18時間、窒素気流下、マグネチックスターラーで攪拌した。反応後、得られた溶液を、多量の蒸留水で、2回洗浄した。有機層を、炭酸ナトリウム水溶液(2重量%) 1 Lで洗浄、さらに、蒸留水で2回洗浄した後、室温で減圧乾燥した。得られた固形分を、酢酸エチルで抽出し、室温で減圧乾燥した。得られた固体の12 gを、カラムクロマト(ワコーゲルC-200(和光純薬工業(株)製)、移動相: クロロホルム)で精製し、室温で減圧乾燥して、透明な固体を得た。得られたものの¹H-NMRスペクトル(溶媒: クロロホルム、内部標準: TMS)では、1.5~1.6 ppm(メチル基とメチレン基に挿まれたメチレン基)、2.1~2.2 ppm(メチン基横のメチレン基)、3.4~3.5 ppm(塩素原子横のメチレン基)、6.6~6.8 ppm、7.0~7.1 ppm(フェニル基)のシグナルが観察され、各シグナルの積分強度比は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-クロロペンタンに一致した。また、GC-MSでは、単一のピークが観察され、その分子量は290であった。このことは、得られたものが、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-クロロペンタンであり、その純度(GC測定)は100%であることを示す。

< 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンスルホン酸ナトリウムの合成 >

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5-クロロペンタン 7.27 g (0.025モル)、亜硫酸ナトリウム 4.73 g (0.038モル) および蒸留水 100 g を冷却管付きのフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、18時間還流した。得られた水溶液をろ過して、生成した粘稠物を除去し、酢酸エチルで洗浄後、水層を減圧乾燥した。得られた固体を、ブタノールに溶解し、不溶分をろ別した後、蒸留水で抽出した。水層を、酢酸エチルで洗浄後、減圧乾燥した。得られた固体をイソプロパノールに溶解し、多量の酢酸エチルを添加して、白色固体(7.1 g、収率80%)を析出させた。得られた固体の¹H-NMRスペクトル(溶媒: 重水、内部標準: TMS)では、1.4~1.7 ppm(メチル基および、メチレン基に挿まれたメチレン基)、2.0~2.2 ppm(メチン基横のメチレン基)、2.7~2.9 ppm(スルホン酸基横のメチレン基)、6.8~6.9 ppm、7.0~7.1 ppm(フェニル基)のシグナルが観察され、各シグナルの積分強度比は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンスルホン酸に一致した。また、元素分析では、ナトリウムの含有量は6.63%(理論: 6.41%)であった。このことは、得られたものが、下記化学式(15)で表される2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンスルホン酸ナトリウムであることを示す。



[実施例 2]

< アルキルスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンの合成 >

実施例 1 で得られた 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンスルホン酸ナトリウム 3.58 g (0.01モル)、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン 2.54 g (0.01モル)、炭酸カリウム 2.07 g (0.015モル)

ル)、ジメチルスルホキシド 30 g およびトルエン 20 g を攪拌機、冷却管付き水分定量器および窒素導入管付きのフラスコに入れ、窒素気流下、145～150℃で、4時間環流した。水の流出が終了したことを確認した後、トルエンを除去し、175℃に昇温し、18時間保持した。得られた粘稠液をろ過し、固形分を除去した後、多量の水に投入して、固体を析出させた。得られた固体をろ別、乾燥後、20重量%となるように、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、その溶液をガラス板に流延し、150℃で乾燥後、ガラス板から剝離して透明なフィルムを得た。得られたフィルムは、180度に折り曲げても割れることなく、十分な強度を保持していた。また、このフィルムのイオン伝導度は、 $2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

上記のフィルムを、1Nの硫酸水溶液で、80℃で3時間処理後、洗浄水が中性を示すまで水洗した。このフィルムのイオン伝導度は、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。また、イオン交換容量は、1.76ミリ当量/gであった。このことは、酸処理後のフィルムは、アルキルスルホン酸に変換されていることを示す。

[実施例 3]

<アルキルスルホン化芳香族ポリエーテルスルホン共重合体の合成>

実施例1で得られた2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンスルホン酸ナトリウム 10 g (0.025モル)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 5.79 g (0.025モル)、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン 12.89 g (0.05モル)、炭酸カリウム 9.12 g、ジメチルスルホキシド 150 g およびトルエン 50 g を攪拌機、冷却管付き水分定量器および窒素導入管付きのフラスコに入れ、窒素気流下、145～150℃で、4時間環流した。水の流出が終了したことを確認した後、トルエンを除去し、175℃に昇温し、18時間保持した。得られた粘稠液をろ過し、固形分を除去した後、多量の水に投入して、固体を析出させた。得られた固体をろ別、乾燥後、20重量%となるように、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、その溶液をガラス板に流延し、150℃で乾燥後、ガラス板から剝離して透明なフィルムを得た。得られたフィルムは、180度に折り曲げても割れることなく、十分な強度を保

持していた。

上記のフィルムを、1 Nの硫酸水溶液で、80℃で3時間処理後、洗浄水が中性を示すまで水洗した。このフィルムのイオン伝導度は、 $2.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、イオン交換容量は、0.92ミリ当量/gであった。このことは、酸処理後のフィルムは、アルキルスルホン酸に変換されていることを示す。

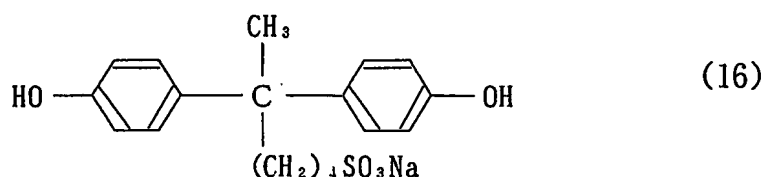
[実施例4]

<2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-6-クロロヘキサンの合成>

6-クロロ-2-ヘキサノン26.92 g (0.2モル)とフェノール118.2 g (2モル)および3-メルカプトプロパンスルホン酸6.25 g (0.04モル)を、冷却管と窒素導入管付きのフラスコに入れ、40℃で18時間、窒素気流下、マグネチックスターラーで攪拌した。反応後、得られた溶液を、多量の蒸留水で、2回洗浄した。有機層を、炭酸ナトリウム水溶液(2重量%) 1 Lで洗浄、さらに、蒸留水で2回洗浄した後、室温で減圧乾燥した。得られた粘調物を、酢酸エチルで抽出し、室温で減圧乾燥し、固形物を得た。得られた固形物20 gを、カラムクロマト(ワコーゲルC-200(和光純薬工業株製)、移動相:クロロホルム)で精製し、室温で減圧乾燥して、透明な粘調物を得た。得られた粘調物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(溶媒:ジメチルスルホキシド、内部標準:TMS)では、1.1~1.2 ppm(メチン基から数えて2つ目のメチレン基)、1.4~1.5 ppm(メチン基の隣のメチル基)、1.5~1.6 ppm(メチン基の隣のメチレン基)、2.4~2.5 ppm(塩素原子横のメチレン基)、1.9~2.0 ppm(塩素原子から数えて2つ目のメチレン基)、6.6~6.7 ppm、6.9~7.0 ppm(フェニル基)のシグナルが観測され、各シグナルの積分強度比は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-6-クロロヘキサンに一致した。また、GC-MSでは、単一のピークが観察され、その分子量は304であった。このことは、得られたものが、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-6-クロロヘキサンであり、その純度(GC測定)は100%であることを示す。

< 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサンスルホン酸ナトリウムの合成 >

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-6-クロロヘキサン 7.62 g (0.025 モル)、亜硫酸ナトリウム 4.73 g (0.038 モル) および蒸留水 100 g を冷却管付きのフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、20 時間還流した。得られた水溶液をろ過して、生成した粘稠物を除去し、酢酸エチルで洗浄後、水層を減圧乾燥した。得られた固体を、ブタノールに溶解し、不溶分をろ別した後、蒸留水で抽出した。水層を、酢酸エチルで洗浄後、減圧乾燥した。得られた固体をイソプロパノールに溶解し、多量の酢酸エチルを添加して、白色固体(7.9 g、収率 85%)を析出させた。得られた白色固体の¹H-NMR スペクトル(溶媒:ジメチルスルホキシド、内部標準:TMS)では、1.4~1.6 ppm (メチン基の隣のメチル基)、1.4~1.6 ppm (メチン基の隣のメチレン基)、2.4~2.6 ppm (スルホン酸基横のメチレン基)、1.9~2.1 ppm (スルホン酸基から数えて2つ目のメチレン基)、6.6~6.7 ppm、6.9~7.0 ppm (フェニル基)のシグナルが観測され、各シグナルの積分強度比は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサンスルホン酸ナトリウムに一致した。また、元素分析では、ナトリウムの含有量は 6.24% (理論: 6.17%) であった。このことは、得られたものが、下記化学式(16)で表される 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサンスルホン酸ナトリウムであることを示す。



[実施例 5]

< アルキルスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンの合成 >

実施例 4 で得られた 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサンスルホン酸ナトリウム 3.72 g (0.01 モル)、ビス(4-フルオロフェニル)ス

ルホン 2.54 g (0.01 モル)、炭酸カリウム 2.07 g (0.015 モル)、ジメチルスルホキシド 30 g およびトルエン 20 g を攪拌機、冷却管付き水分定量器および窒素導入管付きのフラスコに入れ、窒素気流下、145～150℃で、4時間環流した。水の流出が終了したことを確認した後、トルエンを除去し、175℃に昇温し、18時間保持した。得られた粘稠液をろ過し、固形分を除去した後、多量の水に投入して、固体を析出させた。得られた固体をろ別、乾燥後、20重量%となるように、ジメチルスルホキシドに溶解し、その溶液をガラス板に流延し、200℃で乾燥後、ガラス板から剝離して透明なフィルムを得た。得られたフィルムは、180度に折り曲げても割れることなく、十分な強度を保持していた。また、このフィルムのイオン伝導度は、 $3.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

上記のフィルムを、1Nの硫酸水溶液で、80℃で3時間処理後、洗浄水が中性を示すまで水洗した。このフィルムのイオン伝導度は、 $1.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。また、イオン交換容量は、1.51ミリ当量/gであった。このことは、酸処理後のフィルムは、アルキルスルホン酸に変換されていることを示す。

[実施例 6]

< 1, 7-ジクロロ-4-ヘプタノンの合成 >

γ -ブチロラクトン 172.18 g (2 モル) とナトリウムメトキシド 28%メタノール溶液 192.9 g (ナトリウムメトキシド: 2 モル) を、冷却管と窒素導入管付きのフラスコに入れ、120℃、窒素気流下、マグネチックスターラーで攪拌しながら、3時間還流した。反応後、得られた溶液からメタノールを除去し、12N濃塩酸 500 ml を加え、120℃、窒素気流下、マグネチックスターラーで攪拌しながら、15分間還流した。得られた茶色油状の液体をジエチルエーテルで抽出し、炭酸カリウム水溶液 (20重量%) 500 ml で中和した後、0.05 mmHg、110℃で減圧蒸留し、透明な液体を得た。得られた液体の¹H-NMRスペクトル (溶媒: クロロホルム、内部標準: TMS) では、1.9～2.0 ppm (塩素原子から数えて2つ目のメチレン基)、2.6～2.7 ppm (カルボニル基の隣のメチレン基)、3.6～3.7 ppm (塩素原子

横のメチレン基)のシグナルが観測され、各シグナルの積分強度比は、1, 7-ジクロロ-4-ヘプタノンに一致した。また、GC-MSでは、単一のピークが観察され、その分子量は182であった。このことは、得られたものが、1, 7-ジクロロ-4-ヘプタノンであり、その純度(GC測定)は100%であることを示す。

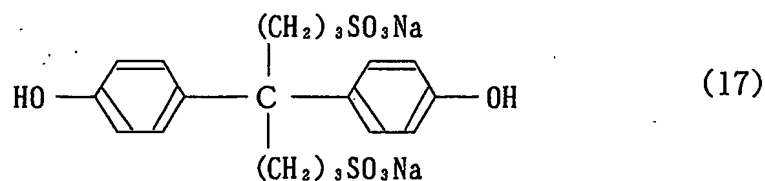
<2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 7-ジクロロヘプタンの合成>

1, 7-ジクロロ-4-ヘプタノン73.23 g (0.4モル)とフェノール376.4 g (4モル)および3-メルカプトプロパンスルホン酸12.5 g (0.08モル)を、冷却管と窒素導入管付きのフラスコに入れ、40℃で48時間、窒素気流下、マグネチックスターラーで攪拌した。反応後、得られた溶液を、多量の蒸留水で、3回洗浄した。有機層を、炭酸ナトリウム水溶液(2重量%)1Lで洗浄、さらに、蒸留水で2回洗浄した後、室温で減圧乾燥した。得られた粘調物を、酢酸エチルで抽出し、室温で減圧乾燥し、粘調な液体を得た。得られた液体20gを、カラムクロマト(ワコーゲルC-300(和光純薬工業(株)製)、移動相:クロロホルム、および、10重量%アセトン含有クロロホルム溶液)で精製し、室温で減圧乾燥して、透明な粘調物を得た。得られた粘調物の¹H-NMRスペクトル(溶媒:クロロホルム、内部標準:TMS)では、1.0~1.2 ppm(メチン基から数えて2つ目のメチレン基)、1.9~2.3 ppm(メチン基の隣のメチレン基)、3.3~3.5 ppm(塩素原子横のメチレン基)、6.6~6.7 ppm、6.9~7.0 ppm(フェニル基)のシグナルが観測され、各シグナルの積分強度比は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 7-ジクロロヘプタンに一致した。また、GC-MSでは、単一のピークが観察され、その分子量は352であった。このことは、得られたものが、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 7-ジクロロヘプタンであり、その純度(GC測定)は100%であることを示す。

<2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 7-ヘプタンスルホン酸ナトリウムの合成>

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 7-ジクロロヘプタン8.8

3 g (0.025 モル)、亜硫酸ナトリウム 9.46 g (0.076 モル) および蒸留水 150 g を冷却管付きのフラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、20 時間還流した。得られた水溶液をろ過して、生成した粘稠物を除去し、酢酸エチルで洗浄後、水層を減圧乾燥した。得られた固体を、エタノールに溶解し、不溶分をろ別した後、エタノールを除去し、白色固体を得た。得られた白色固体を酢酸エチルで洗浄後、蒸留水で抽出した。水層をヘキサンで洗浄後、減圧乾燥した。得られた固体をイソプロパノールに溶解し、多量の酢酸エチルを添加して、白色固体 (1.83 g、収率 15%) を析出させた。得られた白色固体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (溶媒: ジメチルスルホキシド、内部標準: TMS) では、1.0~1.2 ppm (メチン基から数えて 2 つ目のメチレン基)、1.9~2.3 ppm (メチン基の隣のメチレン基)、3.3~3.5 ppm (塩素原子横のメチレン基)、6.6~6.7 ppm、6.9~7.0 ppm (フェニル基) のシグナルが観測され、各シグナルの積分強度比は、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 7-ヘプタンジスルホン酸ナトリウムに一致した。また、元素分析では、ナトリウムの含有量は 9.78% (理論: 9.41%) であった。このことは、得られたものが、下記化学式 (17) で表される 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 7-ヘプタンジスルホン酸ナトリウムであることを示す。



[実施例 7]

<アルキルスルホン化芳香族ポリエーテルスルホン共重合体の合成>

実施例 6 で得られた 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 7-ヘプタンジスルホン酸ナトリウム 12.21 g (0.025 モル)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 5.79 g (0.025 モル)、ビス (4-フルオロフェニル) スルホン 12.89 g (0.05 モル)、炭酸カリウム 9.

12 g、ジメチルスルホキシド 150 g およびトルエン 50 g を攪拌機、冷却管付き水分定量器および窒素導入管付きのフラスコに入れ、窒素気流下、145～150℃で、4時間環流した。水の流出が終了したことを確認した後、トルエンを除去し、175℃に昇温し、18時間保持した。得られた粘稠液をろ過し、固形分を除去した後、多量の水に投入して、固体を析出させた。得られた固体をろ別、乾燥後、20重量%となるように、ジメチルスルホキシドに溶解し、その溶液をガラス板に流延し、160℃で乾燥後、ガラス板から剝離して透明なフィルムを得た。得られたフィルムは、180度に折り曲げても割れることなく、十分な強度を保持していた。

上記のフィルムを、1Nの硫酸水溶液で、80℃で3時間処理後、洗浄水が中性を示すまで水洗した。このフィルムのイオン伝導度は、 $3.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。また、イオン交換容量は、1.62ミリ当量/gであった。このことは、酸処理後のフィルムは、アルキルスルホン酸に変換されていることを示す。

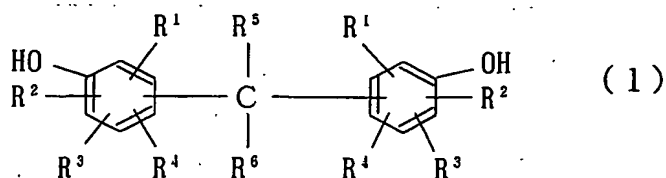
産業上の利用可能性

本発明は、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などからなる高分子電解質の原料として有用である、アルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する新規なビスフェノール化合物を提供することができる。

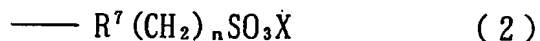
また、本発明は、燃料電池、2次電池、キャパシタ、イオン交換樹脂、イオン交換膜、分離膜などに用いられる高分子電解質や高分子電解質膜の形成材料として有用である、側鎖にアルキルスルホン酸および／またはそのアルカリ金属塩を有する芳香族ポリエーテルスルホンや芳香族ポリエーテルケトンなどの新規な芳香族ポリアリールエーテルを提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記化学式(1)で表されるビスフェノール化合物。

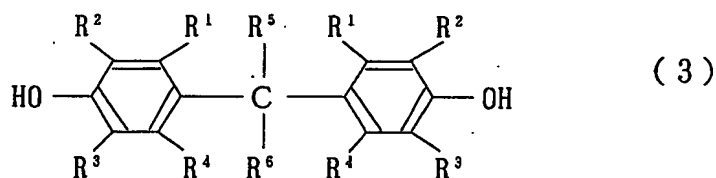


[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、あるいは下記化学式(2)で表される構造であり、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、下記化学式(2)で表される構造である。



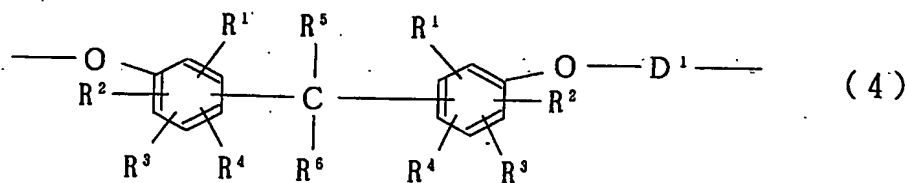
(ここで、 R^7 は、なし、あるいは芳香族基を示し、 X は、水素原子あるいはアルカリ金属を示し、 n は1～12の整数を示す。)]

2. 上記化学式(1)が、下記化学式(3)である請求の範囲第1項記載のビスフェノール化合物。

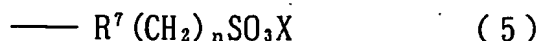


[ここで、 $R^1 \sim R^6$ は、上記化学式(1)における $R^1 \sim R^6$ と同じ。]

3. 下記化学式(4)で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリアリールエーテル。

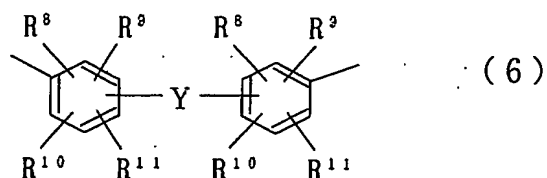


[ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 と R^6 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、芳香族基、あるいは下記化学式(5)で表される構造であり、少なくとも R^5 と R^6 のどちらかは、下記化学式(5)で表される構造である。

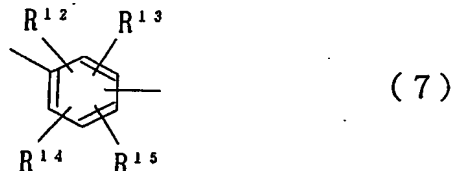


(ここで、 R^7 は、なし、あるいは芳香族基を示し、 X は、水素原子あるいはアルカリ金属を示し、 n は1～12の整数を示す。)

また、 D^1 は、下記化学式(6)または下記化学式(7)で表される構造を示す。

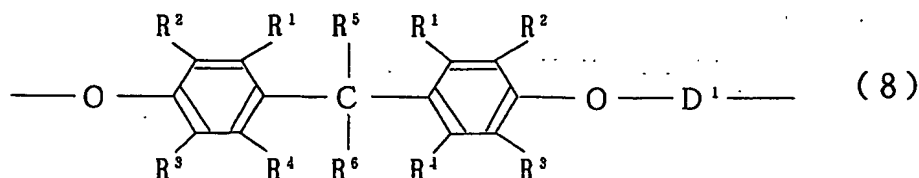


(ここで、 $R^8 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基を示し、 Y は、 $-S(=O)_2-$ または $-C(=O)-$ を示す。)



(ここで、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、あるいは炭素数1～3のアルキル基、ニトロ基、シアノ基を示し、 $R^{12} \sim R^{15}$ のうち少なくとも1つは、ニトロ基あるいはシアノ基である。)]

4. 上記化学式(4)で表される構造単位が、下記化学式(8)で表される構造単位である請求の範囲第3項記載の芳香族ポリアリアルエーテル。



[ここで、 $R^1 \sim R^6$ および D^1 は、前記化学式(4)における $R^1 \sim R^6$ および D^1 と同じ。]

5. 請求の範囲第3項または第4項記載の芳香族ポリアリールエーテルからなるイオン伝導性ポリマー。

6. 請求の範囲第3項または第4項記載の芳香族ポリアリールエーテルからなる高分子電解質膜。

7. 請求の範囲第6項記載の高分子電解質膜を用いた燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C309/24, C08G65/40, H01B1/06, H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C309/24, C08G65/40, H01B1/06, H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 48-19398 B (Toray Industries, Inc.), 13 June, 1973 (13.06.73), Claims; examples (Family: none)	1-2 3-4
P, X	US 2003/0213403 A1 (Mamoru SOGA), 20 November, 2003 (20.11.03), & JP 2003-327883 A Par. No. [0099]; chemical formula 2-2	1-4
A	DE 4100840 A1 (BASF AG.), 16 July, 1992 (16.07.92), (Family: none)	5-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2004 (25.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C309/24, C08G65/40, H01B1/06, H01M8/02,
H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C309/24, C08G65/40, H01B1/06, H01M8/02,
H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 48-19398 B (東レ株式会社)	1-2
A	1973.06.13 (ファミリーなし) 特許請求の範囲および実施例	3-4
P X	US 2003/0213403 A1 (Mamoru Soga) 2003.11.20 & JP 2003-327883 A 【0099】欄 Chemical Formula 2-2	1-4
A	DE 4100840 A1 (BASF AG.) 1992.07.16 (ファミリーなし)	5-7

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.03.2004

国際調査報告の発送日

13.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443